

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 08 May 2001 (08.05.01)	
International application No. PCT/JP00/05958	Applicant's or agent's file reference CASE587
International filing date (day/month/year) 01 September 2000 (01.09.00)	Priority date (day/month/year) 03 September 1999 (03.09.99)
Applicant MATSUMOTO, Hitoshi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

06 March 2001 (06.03.01)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740 14 35	Authorized officer Kiwa Mpay Telephone No. (41-22) 338 83 38
---	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

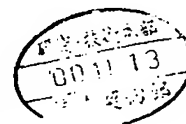
NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TOKAI, Yusaku
Nippon Soda Co., Ltd.
2-1, Ohtemachi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8165
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 03 November 2000 (03.11.00)	
Applicant's or agent's file reference CASE587	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP00/05958	International filing date (day/month/year) 01 September 2000 (01.09.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 03 September 1999 (03.09.99)
Applicant NIPPON SODA CO., LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An **asterisk (*)** appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The **letters "NR"** appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
03 Sept 1999 (03.09.99)	11/250861	JP	20 Octo 2000 (20.10.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Carlos Naranjo

Telephone No. (41-22) 338.83.38

IST

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

10/070321

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference CASE587	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT IPEA 416)	
International application No PCT/JP00/05958	International filing date (day month year) 01 September 2000 (01.09.00)	Priority date (day month year) 03 September 1999 (03.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 297 02		
Applicant NIPPON SODA CO., LTD.		

1	This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36
2	This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and or drawings which have been amended and are the basis for this report and or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT) These annexes consist of a total of _____ sheets
3.	This report contains indications relating to the following items I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 06 March 2001 (06.03.01)	Date of completion of this report 28 June 2001 (28.06.2001)
Name and mailing address of the IPEA JP Facsimile No	Authorized officer Telephone No

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

In _____ onal application No
PCT/JP00/05958

I. Basis of the report

1 With regard to the **elements** of the international application *

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2 With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b))
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b))
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and or 55.3)

3 With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing

- ☐ contained in the international application in written form
- ☐ filed together with the international application in computer readable form
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4 ☐ The amendments have resulted in the cancellation of

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets-fig _____

5 ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)) **

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17)

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	3-4	YES
	Claims	1-2	NO
Inventive step (IS)	Claims	3-4	YES
	Claims	1-2	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations**(1) Regarding claims 1, 2**

The subject matter of claims 1 and 2 is described in documents 1 and 2 cited in the ISR and thus does not appear to possess novelty.

(2) Regarding claims 3, 4

The subject matter of claims 3 and 4 is not described in any of the documents, nor would a party skilled in the art be able to deduce such subject matter from the descriptions contained therein.

Document 1: EP, 898201, A1 (JSR Corporation), 24 February 1999 (24.02.99), claims, paragraphs 0031, 0121 & JP, 11-125907, A, claims, paragraphs 0009 to 0011, 0097 & KR, 99023645, A

Document 2: JP, 10-265524, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 6 October 1998 (06.10.98), claims, paragraph 0081 & KR, 98070782, A

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
[PCT 18 条、PCT 規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 CASE 587	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/05958	国際出願日 (日.月.年) 01.09.00	優先日 (日.月.年) 03.09.99
出願人(氏名又は名称) 日本曹達株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT 18 条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT 規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
 第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F297/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F297/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	EP, 898201, A1 (JSR Corporation) 24. 2月. 1999 (24. 02. 99) 特許請求の範囲、段落0031、段落0121 特許請求の範囲、段落0031、段落0121 & JP, 11-125907, A、特許請求の範囲、段落0009-段落0011、段落0097 & KR, 99023645, A JP, 10-265524, A (信越化学工業株式会社) 6. 10月. 1998 (06. 10. 98)	1-2 3-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 10. 00

国際調査報告の発送日

31.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆典

4 J

9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	特許請求の範囲、段落 0081	1-2
A	特許請求の範囲、段落 0081	3-4
	& KR, 98070782, A	
	JP, 59-199705, A (東洋曹達工業株式会社)	
	12. 11月. 1984 (12. 11. 84)	
A	特許請求の範囲	1-4
	ファミリーなし	
	JP, 10-168132, A (日本曹達株式会社)	
	23. 6月. 1998 (23. 06. 98)	
A	特許請求の範囲	1-4
	ファミリーなし	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08F297/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C08F297/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP, 898201, A1 (JSR Corporation), 24 February, 1999 (24.02.99), Claims; Par. Nos. 0031, 0121 Claims; Par. Nos. 0031, 0121 & JP, 11-125907, A Claims; Par. Nos. 0009 to 0011, 0097 & KR, 99023645, A	1-2 3-4
X A	JP, 10-265524, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 06 October, 1998 (06.10.98), Claims; Par. No. 0081 Claims; Par. No. 0081 & KR, 98070782, A	1-2 3-4
A	JP, 59-199705, A (Toyo Soda Kogyo K.K.), 12 November, 1984 (12.11.84), Claims (Family: none)	1-4
A	JP, 10-168132, A (Nippon Soda Co., Ltd.), 23 June, 1998 (23.06.98), Claims (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 October, 2000 (24.10.00)

Date of mailing of the international search report
31 October, 2000 (31.10.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/05958

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08F297/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08F297/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	EP, 898201, A1 (JSR Corporation) 24. 2月. 1999 (24. 02. 99) 特許請求の範囲、段落0031、段落0121 特許請求の範囲、段落0031、段落0121 & JP, 11-125907, A、特許請求の範囲、段落000 9-段落0011、段落0097 & KR, 99023645, A JP, 10-265524, A (信越化学工業株式会社) 6. 10月. 1998 (06. 10. 98)	1-2 3-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 10. 00

国際調査報告の発送日

31.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興

印

4 J

9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	特許請求の範囲、段落 0081	1-2
A	特許請求の範囲、段落 0081 & KR, 98070782, A	3-4
A	JP, 59-199705, A (東洋曹達工業株式会社) 12. 11月. 1984 (12. 11. 84) 特許請求の範囲 ファミリーなし	1-4
A	JP, 10-168132, A (日本曹達株式会社) 23. 6月. 1998 (23. 06. 98) 特許請求の範囲 ファミリーなし	1-4

特許協力条約に基づく国際出願願書

CASE587

原本(出願用) - 印刷日時 2000年09月01日 (01.09.2000) 金曜日 09時46分29秒

0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号.	
0-2	国際出願日	
0-3	(受付印)	
0-4	様式-PCT/RO/101 この特許協力条約に基づく国際出願願書は、 右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.91 (updated 01.07.2000)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (RO/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	CASE587
1	発明の名称	アルケニルフェノール系共重合体及びその製造方法
11	出願人	出願人である (applicant only)
11-1	この欄に記載した者は	米国を除くすべての指定国 (all designated States except US)
11-2	右の指定国についての出願人である。	
11-4ja	名称	日本曹達株式会社
11-4en	Name	NIPPON SODA CO., LTD.
11-5ja	あて名:	100-8165 日本国 東京都 千代田区大手町 2丁目2番1号
11-5en	Address:	2-1, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8165 Japan
11-6	国籍 (国名)	日本国 JP
11-7	住所 (国名)	日本国 JP
11-8	電話番号	03-3279-6901
11-9	ファクシミリ番号	03-3279-6502
11-10	電子メール	pat@nippon-soda.co.jp

III-1	その他の出願人又は発明者	
III-1-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-1-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-1-4ja	氏名(姓名)	松本 仁志
III-1-4en	Name (LAST, First)	MATSUMOTO, Hitoshi
III-1-5ja	あて名:	290-0045 日本国 千葉県 市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 機能製品研究所内
III-1-5en	Address:	c/o R&D Laboratory for Specialty Chemicals, Nippon Soda Co., Ltd. 12-54, Goiminamikaigan, Ichihara-shi, Chiba 290-0045 Japan
III-1-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-1-7	住所 (国名)	日本国 JP
III-2	その他の出願人又は発明者	
III-2-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-2-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-2-4ja	氏名(姓名)	信原 幸和
III-2-4en	Name (LAST, First)	NOBUHARA, Yukikazu
III-2-5ja	あて名:	290-0045 日本国 千葉県 市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 機能製品研究所内
III-2-5en	Address:	c/o R&D Laboratory for Specialty Chemicals, Nippon Soda Co., Ltd. 12-54, Goiminamikaigan, Ichihara-shi, Chiba 290-0045 Japan
III-2-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-2-7	住所 (国名)	日本国 JP

III-3 III-3-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-3-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-3-4ja III-3-4en III-3-5ja	氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名:	君塚 新一 KIMIZUKA, Shinichi 290-0045 日本国 千葉県 市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 機能製品研究所内 c/o R&D Laboratory for Specialty Chemicals, Nippon Soda Co., Ltd. 12-54, Goiminamikaigan, Ichihara-shi, Chiba 290-0045 Japan
III-3-5en	Address:	
III-3-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-3-7	住所 (国名)	日本国 JP
IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。	代理人 (agent)
IV-1-1ja IV-1-1en IV-1-2ja	氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名:	東海 裕作 TOKAI, Yusaku 100-8165 日本国 東京都 千代田区大手町 2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 c/o Nippon Soda Co., Ltd. 2-1, Ohtemachi 2-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-8165 Japan
IV-1-2en	Address:	
IV-1-3 IV-1-4 IV-1-5	電話番号 ファクシミリ番号 電子メール	03-3279-6901 03-3279-6502 pat@nippon-soda.co.jp
IV-2	その他の代理人	筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with same address as first named agent)
IV-2-1ja IV-2-1en	氏名 Name(s)	松橋 泰典 MATSUHASHI, Yasusuke
V V-1	国の指定 広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国 である他の国
V-2	国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	KR US

特許協力条約に基づく国際出願願書

CASE587

原本（出願用） - 印刷日時 2000年09月01日 (01.09.2000) 金曜日 09時46分29秒

V-5	指定の確認の宣言 出願人は、上記の指定に加えて、規則4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約のもとで認められる他の全ての国の指定を行う。ただし、V-6欄に示した国の指定を除く。出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先日から15月が経過する前にその確認がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。		
V-6	指定の確認から除かれる国	なし (NONE)	
VI-1	先の国内出願に基づく優先権主張		
VI-1-1	先の出願日	1999年09月03日 (03.09.1999)	
VI-1-2	先の出願番号	平成11年特許願第250861号	
VI-1-3	国名	日本国 JP	
VI-2	優先権証明書送付の請求 上記の先の出願のうち、右記の番号のものについては、出願書類の認証謄本を作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁に対して請求している。	VI-1	
VII-1	特定された国際調査機関 (ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)	
VIII	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
VIII-1	願書	5	-
VIII-2	明細書	16	-
VIII-3	請求の範囲	3	-
VIII-4	要約	1	587abs. txt
VIII-5	図面	0	-
VIII-7	合計	25	
VIII-8	添付書類	添付	添付された電子データ
VIII-8	手数料計算用紙	✓	-
VIII-9	別個の記名押印された委任状	✓	-
VIII-16	PCT-EASYディスク	-	フレキシブルディスク
VIII-17	その他	納付する手数料に担当する特許印紙を添付した書面	-
VIII-17	その他	国際事務局の口座への振込みを証明する書面	-
VIII-18	要約書とともに提示する図の番号		
VIII-19	国際出願の使用言語名:	日本語 (Japanese)	
IX-1	提出者の記名押印		
IX-1-1	氏名(姓名)	東海 裕作	

特許協力条約に基づく国際出願願書

CASE587

原本（出願用） - 印刷日時 2000年09月01日 (01.09.2000) 金曜日 09時46分29秒

IX-2	提出者の記名押印	
IX 2 1	氏名(姓名)	松橋 泰典

受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受理の日	
10-2	図面：	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であつてその後期間内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日）	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない	

国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F297/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F297/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP, 898201, A1 (JSR Corporation), 24 February, 1999 (24.02.99), Claims; Par. Nos. 0031, 0121 & JP, 11-125907, A Claims; Par. Nos. 0009 to 0011, 0097 & KR, 99023645, A	1-2 3-4
X A	JP, 10-265524, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 06 October, 1998 (06.10.98), Claims; Par. No. 0081 & KR, 98070782, A	1-2 3-4
A	JP, 59-199705, A (Toyo Soda Kogyo K.K.), 12 November, 1984 (12.11.84), Claims (Family: none)	1-4
A	JP, 10-168132, A (Nippon Soda Co., Ltd.), 23 June, 1998 (23.06.98), Claims (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 October, 2000 (24.10.00)Date of mailing of the international search report
31 October, 2000 (31.10.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Express Mail: EY 82346025 US

Maile

1 March 2002

特 許 協 力 条 約

研究 技術 本部

01.7.11

特許契約部

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)

[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 CASE 587	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/05958	国際出願日 (日.月.年) 01.09.00	優先日 (日.月.年) 03.09.99
国際特許分類(IPC) Int. Cl. C08F297/02		
出願人(氏名又は名称) 日本曹達株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 06.03.01	国際予備審査報告を作成した日 28.06.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 原田 隆興	4 J 9167
電話番号 03-3581 1101 内線 3495		

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- | | | | |
|-------------------------------------|---------|--------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ | ページ、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲 3-4

有

請求の範囲 1-2

無

進歩性(IS)

請求の範囲 3-4

有

請求の範囲 1-2

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲 1-4

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

(1) 請求の範囲1-2について

請求の範囲1-2は、国際調査報告で引用された文献1-2に記載されているので、新規性を有しない。

(2) 請求の範囲3-4について

請求の範囲3-4は、いずれの文献にも記載されておらず、また、その記載から当業者が容易に導くことができたものでもない。

記

文献1 EP 898201 A1 (JSR Corporation)

24. 2月, 1999 (24. 02. 99)

特許請求の範囲、段落0031、段落0121

& JP 11-125907 A、特許請求の範囲、段落0009-段落0011、段落0097

& KR 99023645 A

文献2 JP 10-265524 A (信越化学工業株式会社)

6. 10月, 1998 (06. 10. 98)

特許請求の範囲、段落0081

& KR 98070782 A

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年3月15日 (15.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/18083 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 297/02 Yukikazu) [JP/JP]. 君塚新一 (KIMIZUKA, Shinichi) [JP/JP]; 〒290-0045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 機能製品研究所内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/05958
- (22) 国際出願日: 2000年9月1日 (01.09.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平11/250861 1999年9月3日 (03.09.1999) JP
- (74) 代理人: 東海裕作, 外(TOKAI, Yusaku et al.); 〒100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松本仁志 (MATSUMOTO, Hitoshi) [JP/JP]. 信原幸和 (NOBUHARA, 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ALKENYLPHENOL COPOLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

WO 01/18083 A1

(54) 発明の名称: アルケニルフェノール系共重合体及びその製造方法

(57) Abstract: An ESCAP type polymer which has a controlled structure wherein the groups protecting phenolic hydroxyl groups have been selectively or partly eliminated or decomposed with an acid and no carboxylic acid residues are contained and which is a narrow-disperse polymer and is suitable for use as a material for a chemical amplification type resist for excimer lasers which has excellent resolution. The process is characterized by subjecting either an alkenylphenol in which the phenolic hydroxyl group has been protected or the alkenylphenol and a vinylaromatic compound to anionic polymerization together with a (meth)acrylic ester to give a block copolymer and eliminating only a given proportion of the groups protecting the phenolic hydroxyl groups from the block copolymer with an acid reagent. Thus, an alkenylphenol copolymer is synthesized which has a ratio of the weight-average molecular weight (Mw) to the number-average molecular weight (Mn), (Mw/Mn), of 1.00 to 1.50 and has no carboxylic acid residues.

/続葉有/



(57) 要約:

酸により選択的かつ部分的にフェノール性水酸基の保護基が脱離・分解され、カルボン酸残基を含まない構造の制御された、狭分散性であり、優れた解像能力を有する化学増幅型・エキシマーレーザー用レジスト材料としてのE S C A P型ポリマーを提供すること。

アニオン重合法を用い、フェノール性水酸基が保護されたアルケニルフェノール類あるいは該アルケニルフェノール類とビニル芳香族化合物と、(メタ)アクリル酸エステルとからなるブロック共重合体から、フェノール性水酸基の保護基を、酸性試剤を用い所定の量だけ脱離・分解させることを特徴とする、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が、1.00~1.50の範囲であり、かつカルボン酸残基を有しないアルケニルフェノール系共重合体を合成する。

明 細 書

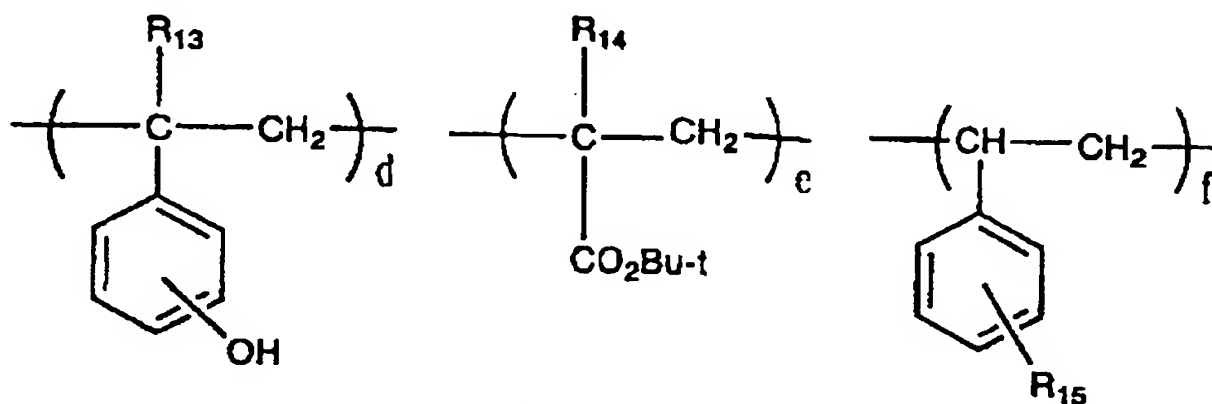
アルケニルフェノール系共重合体及びその製造方法

技術分野：

本発明は、従来知られていない狭分散性アルケニルフェノール系共重合体及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、アルケニルフェノール単位、アルケニルフェニルエーテル単位、及び（メタ）アクリル酸エステル単位とを必須構成単位とする狭分散性であり、構造の制御されたアルケニルフェノール系共重合体及びその製造方法に関する。本発明のアルケニルフェノール系共重合体は、エキシマレーザー用レジスト材料としての利用が期待されるものである。

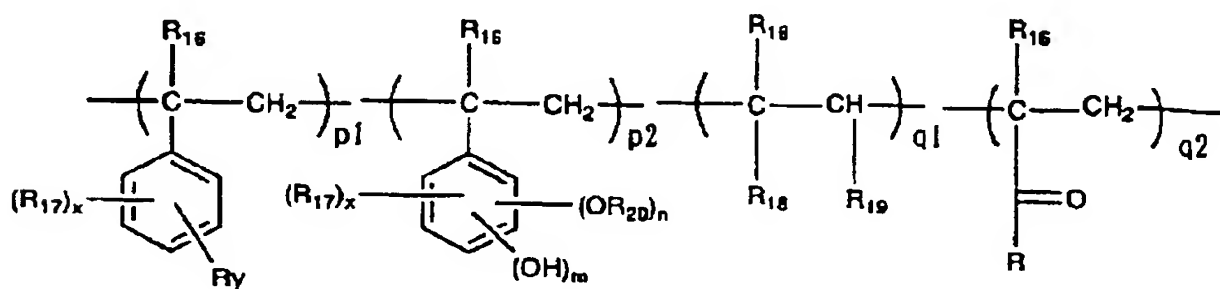
背景技術：

従来、レジスト材料として有用なアルケニルフェノール系共重合体はよく知られている。例えば、特開平4-211258号公報、特開平7-209868号公報、特開平7-49569号公報、特開平9-160244号公報、及び特開平11-125907号公報には、一般式（I）、一般式（II）、及び一般式（III）で表される繰り返し単位を含むランダム共重合体が記載されている。また、特開平11-125907号公報には、（A）（イ）酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂を構成成分とするポジ型感放射線性樹脂組成物が記載されており、該樹脂成分として、下記（VI）式（式中、 R_{13} 及び R_{14} は相互に独立に水素原子またはメチル基を表し、 R_{15} は水素原子、 t -ブトキシ基等を表す。）で表される各構成単位のランダム共重合体あるいはブロック共重合体が記載されている。



一般式 (VI)

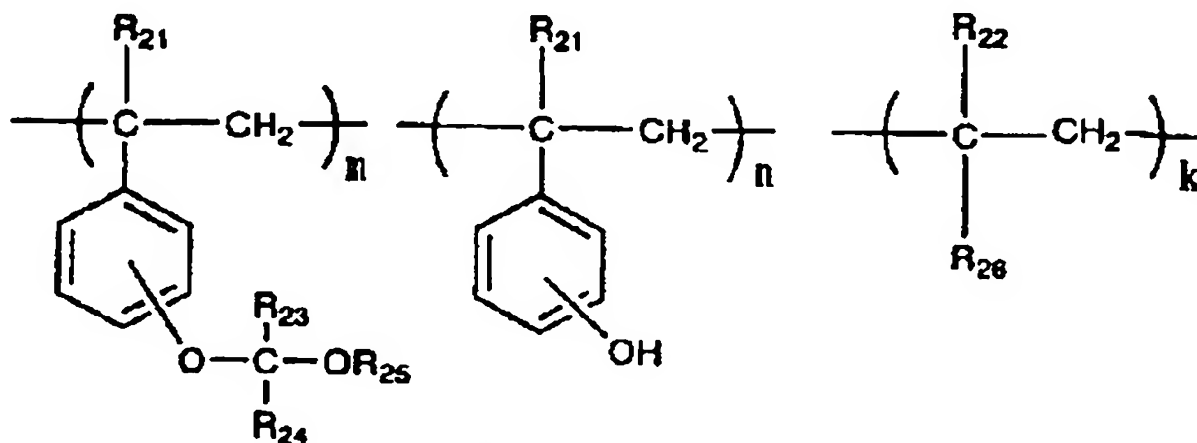
また、特開平10-265524号公報には、下記一般式(VII)(式中、Rは、水酸基又はOR₂₀基を示し、R₂₀は酸不安定基を表す。)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基及び／又はカルボキシル基の1部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び／又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量がフェノール性水酸基及びカルボキシル基の全体の平均0モル%を越え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物が記載されている。



一般式 (VII)

そしてまた、特開平10-53621号公報には、下記一般式(VIII)(式中、

R_{21} は水素原子又は低級アルキル基を表し、 R_{23} 及び R_{24} は水素原子又はハロゲンで置換されていてもよいアルキル基等を表し、 R_{25} はハロゲンで置換されていてもよいアルキル基等を表し、 R_{26} は、アルキル基で置換されていてもよいカルボキシル基等を表す。) で表される構造を有し、分散度が 1 以上 1.5 未満のポリマーが記載されている。



一般式 (VIII)

発明の開示：

ポリ p-ヒドロキシスチレン等に代表されるアルケニルフェノール類のホモポリマーやコポリマーは、化学増幅型・エキシマーレーザー用レジスト材料として有用なものであり、中でも、ヒドロキシスチレン類とアクリル酸エステル類からなる共重合体を用いたレジストは、高解像度化が可能ないわゆる ESCAP 型レジストとして知られている。

この分野での高解像度化技術の進歩はめざましく、常により高解像度化が求められている。更なる高解像度を実現するために望まれている ESCAP 型ポリマーの構造としては、アルケニルフェノール部分の一部に露光時に発生する酸によって脱離・分解可能な保護基を有する構造であり、しかも、分子量分布が狭く、構造が制御されたものが望まれている。このような構造にすることにより、レジスト組成の光酸発生剤から発生する酸の不必要な過剰な拡散を抑制し、フェノール性水酸基やカルボキシル基の過剰なアルカリ現像液に対する溶解性を抑制する

効果によって、さらなる高解像度化に寄与するレジスト材料になるものと期待される。

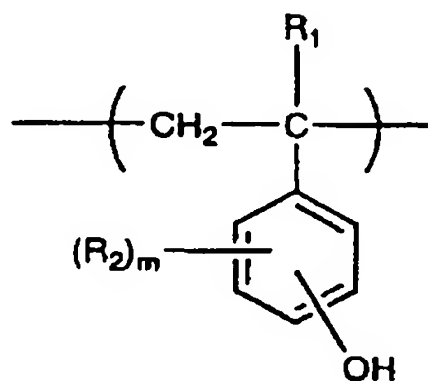
このような構造で従来報告されている多くのE S C A P型ポリマーの多くは、ラジカル重合で合成されており、その分散度(M_w/M_n)は1.50以上であり満足のいくものではなかった。また、前記特開平10-265524号公報には、分子量分布の狭い構造制御されたE S C A P型ポリマーが記載されているものの、保護基としてのエステル部分がメチル基のような酸に対して脱離しない基であったり、カルボン酸残基を有するものであり、このようなエステル部分の構造は露光部分と未露光部分のアルカリ現像液に対する溶解度の差を実現しにくく、満足のいくものではない上に、上記保護基を水酸基又はカルボン酸基に対して後から部分的に導入する方法を採用しているため、特にポリマー中におけるカルボン酸部分を完全に保護することは困難であるという問題を有していた。

前記特開平11-125907号公報には、ランダム共重合体あるいはブロック共重合体が記載されているものの、それら重合体の合成方法や分子量分布についての記載がなく、また、前記特開平10-53621号公報には、分散度の小さいE S C A P型ポリマーが記載されているものの、具体的に記載されているのはランダム共重合体のみであり、高解像度のレジスト材料としては満足のいくものではなかった。

本発明の課題は、酸により選択的かつ部分的にフェノール性水酸基の保護基が脱離・分解され、カルボン酸残基を含まない構造の制御された狭分散性E S C A P型ポリマーを提供することにある。

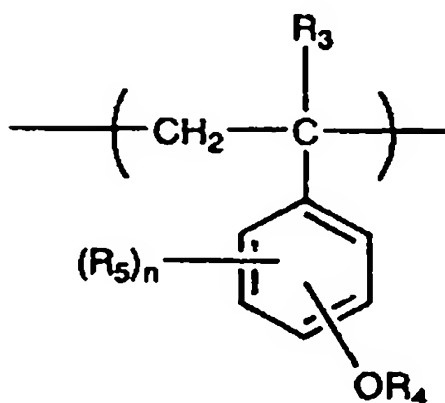
本発明者らは、前記課題を達成すべく鋭意研究した結果、フェノール性水酸基が保護されたアルケニルフェノール類あるいは該アルケニルフェノール類とビニル芳香族化合物と、(メタ)アクリル酸エステルとからなるブロック共重合が、酸により選択的かつ部分的にフェノール性水酸基の保護基を脱離・分解させることができることを見出し、前記ブロック共重合体から分子量分布が狭く、かつ構造の制御されたアルケニルフェノール系共重合体を合成することができることを確認し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、一般式(I)



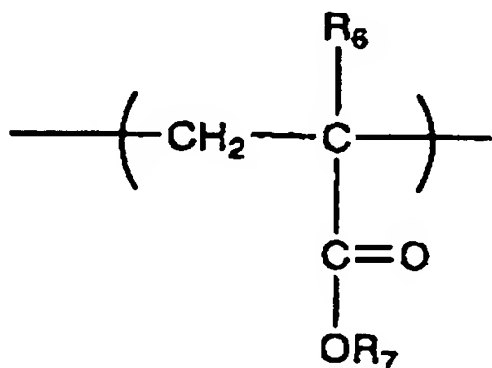
一般式 (I)

(式中、R₁は、水素原子又はメチル基を表し、R₂は、C 1～C 5のアルキル基を表し、mは0、1又は2を表し、mが2の場合、R₂は同一又は相異なっているてもよい。)で表される繰り返し単位及び一般式 (II)



一般式 (II)

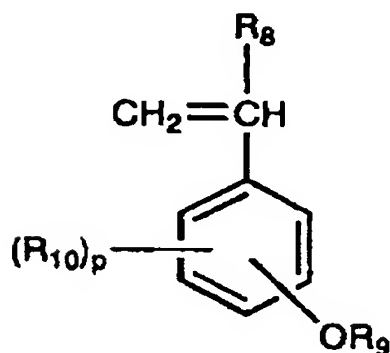
(式中、R₃は、水素原子又はメチル基を表し、R₄は、酸脱離・分解基を表し、R₅はC 1～C 5のアルキル基を表し、nは0、1又は2を表し、nが2の場合、R₅は、同一又は相異なっているてもよい。)で表される繰り返し単位を含む成分 (A) と、一般式 (III)



一般式 (III)

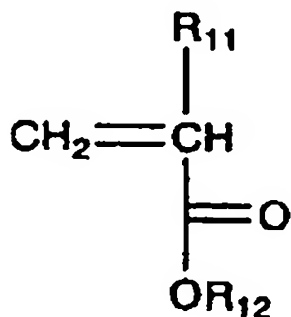
(式中、 R_6 は水素原子又はメチル基を表し、 R_7 は、 t -ブチル基を有する酸脱離・分解基を表す。)で表される繰り返し単位を含む成分(B)とが、(A)－(B)型にブロック結合している共重合体において、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が、1.00～1.50の範囲であり、かつカルボン酸残基を有しないことを特徴とするアルケニルフェノール系共重合体や、重量平均分子量が、1,000～100,000であることを特徴とする上記アルケニルフェノール共重合体に関する。

また本発明は、アニオン重合開始剤を重合開始剤とするアニオン重合法により、フェノール残基の水酸基が保護された下記一般式(IV)



一般式 (IV)

(式中、 R_8 は、水素原子又はメチル基を表し、 R_9 は、酸脱離・分解基を表し、 R_{10} はC 1～C 5のアルキル基を表し、 p は0、1又は2を表し、 p が2の場合、 R_{10} は同一又は相異なっているいてもよい。) で表される化合物を重合させた後、あるいは、一般式 (IV) で表される化合物とビニル芳香族化合物を共重合させた後、下記一般式 (V)

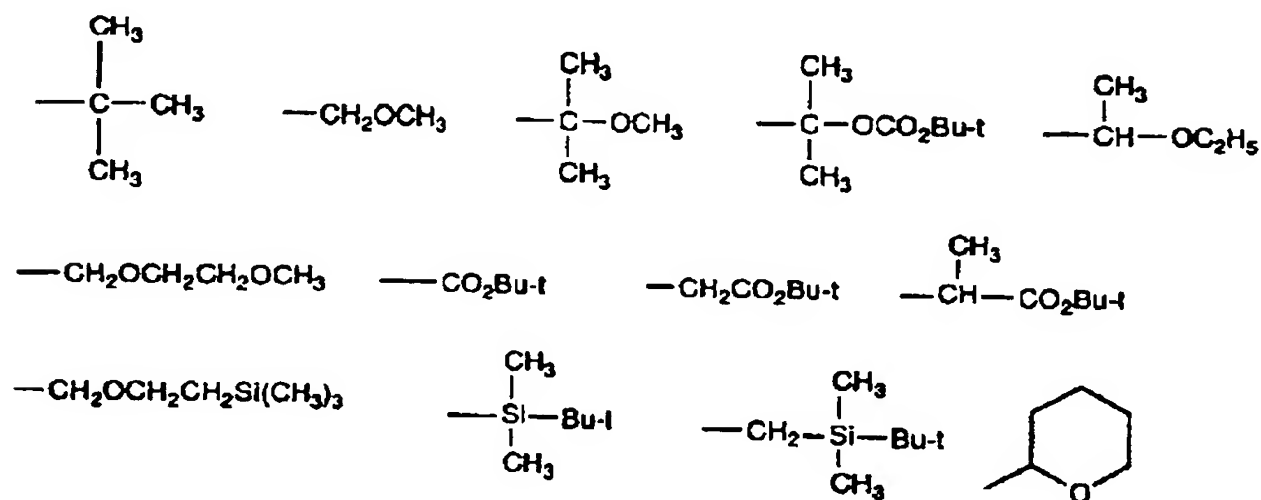


一般式 (V)

(式中、 R_{11} は水素原子又はメチル基を表し、 R_{12} は、 t -ブチル基を有する酸脱離・分解基を表す。) で表される (メタ) アクリル酸エステルとを共重合させて得られるブロック共重合体から、フェノール性水酸基の保護基を酸性試剤を用い、所定の量だけ脱離・分解させることを特徴とする前記アルケニルフェノール系共重合体の製造方法や、フェノール性水酸基の保護基を酸性試剤を用い、所定の量だけ脱離・分解させる工程を、60℃未満で行うことを特徴とする上記アルケニルフェノール系共重合体の製造方法に関する。

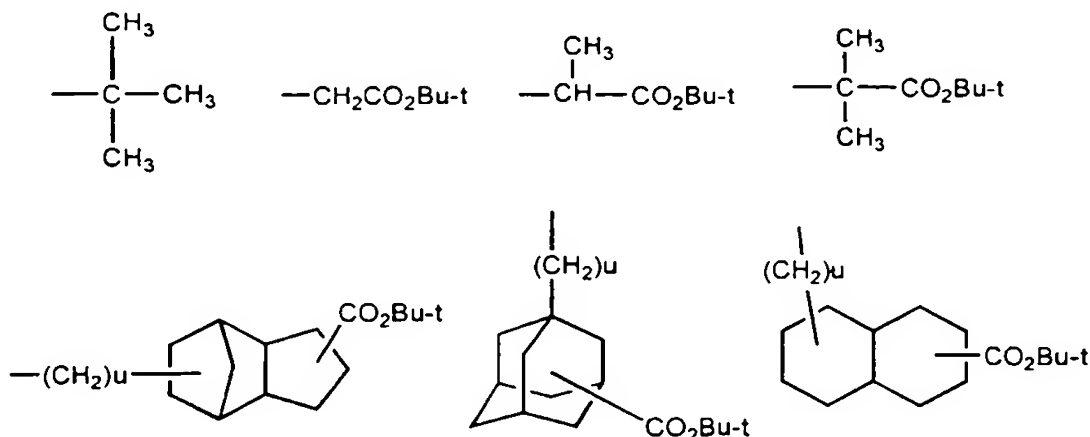
本発明の「一般式 (I) で表される繰返し単位」において、式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を表す。 R_2 はC 1～C 5のアルキル基を表し、かかるC 1～C 5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基等を具体的に例示することができる。 m は0、1又は2を表し、 m が2の場合、 R_3 は同一又は相異なっているいてもよい。また、水酸基 (OH基)、 R_2 の置換位置は特に限定されないが、水酸基はアルケニル基のパラ位またはメタ位が好ましい。

本発明の「一般式 (II) で表される繰返し単位」において、 R_3 は水素原子又はメチル基を表す。 R_4 は酸脱離・分解基、すなわち酸により脱離及び／又は分解する基を表し、かかる酸脱離・分解基としては、下記式等で示すような官能基を具体的に例示することができる。



また、 R_5 は C 1 ～ C 5 のアルキル基を表し、かかる C 1 ～ C 5 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基等を具体的に例示することができる。 n は 0、1 又は 2 を表し、 n が 2 の場合、 R_5 は同一または相異なっているいてもよい。また、アルコキシ基 ($\text{O} R_4$ 基)、 R_5 の置換位置は特に限定されないが、アルコキシ基 ($\text{O} R_4$ 基) はアルケニル基のパラ位またはメタ位が好ましい。

本発明の「一般式 (III) で表される繰返し単位」において、 R_6 は水素原子又はメチル基を表す。また、 R_7 は、 t -ブチル基を有する酸脱離・分解基を表し、かかる t -ブチル基を有する酸脱離・分解基としては、下記式 (式 \quad 、 u は 0 又は 1 を表す。) 等で示すような官能基を具体的に例示することができる。

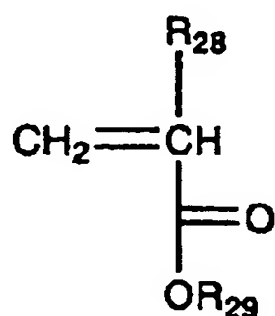


本願発明の重合体には必要に応じて、一般式（I）～一般式（III）で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含めることができる。この繰り返し単位としては、一般式（I）～一般式（III）に対応する単量体と共重合可能な2重結合を有する化合物から得られる繰り返し単位であれば特に制限されないが、スルホン酸基、カルボキシ基、フェノール水酸基等の酸性置換基を有しない繰り返し単位が好ましく、該繰り返し単位に対応する単量体としては、ビニル基含有化合物、（メタ）アクロイル基含有化合物等を例示することができる。

上記ビニル基含有化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、1,1-ジフェニルエチレン、スチルベン等の芳香族ビニル化合物、ビニルピリジン等のヘテロ原子含有芳香族ビニル化合物、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン等のビニルケトン化合物、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物、ビニルピロリドン、ビニルラクタム等のヘテロ原子含有脂環式ビニル化合物等を具体的に例示することができる。

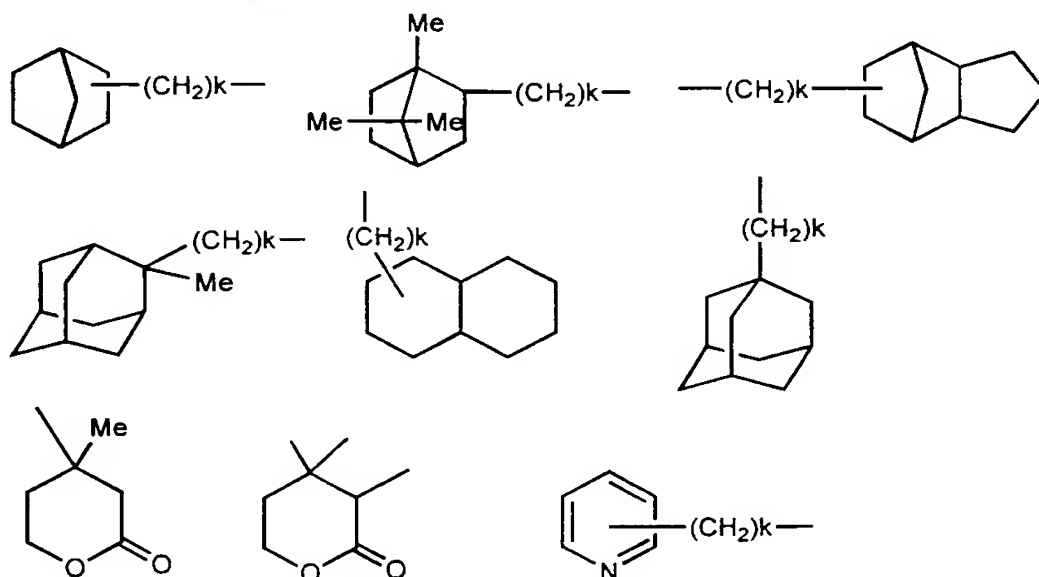
また、上記（メタ）アクロイル基含有化合物としては、下記一般式（IX）（式中、 R_{28} は水素原子又はメチル基を表し、 R_{29} はC1～C12のアルキル基、C3以上の脂環式骨格を有する炭化水素基、ヘテロ原子を含有するC2以上の脂環式骨格を有する炭化水素基、又はヘテロアリアル基を表す。）で表される（メタ）アクリル酸エステル又は（メタ）

アクリロニトリル等を例示することができる。



一般式 (IX)

一般式 (IX) における R_{29} としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、 n -オクチル基、 n -デシル基等又は下記式 (式中、 k は 0 又は 1 を表す。) で表される官能基を具体的に例示することができる。



これらビニル基含有化合物や (メタ) アクロイル基含有化合物は、1 種又は 2 種以上の混合物として使用することができ、またこれらビニル基含有化合物や、(メタ) アクロイル基含有化合物から得られる繰返し単位は、一般式 (I) ~ 一般式 (III) に示される繰返し単位とランダムに又はブロックで共重合して本発明のアルケニルフェノール共重合体に含有させることができる。例えば、一般式 (I) で表される繰返し単位及び一般式 (II) で表される繰返し単位を

含む成分(A)として、単量体としてのスチレン、 α -メチルスチレン等に対応する繰返し単位をも含む成分(A)を例示することができる。この場合、成分Aにおいて一般式(I)で表わされる繰返し単位(I)と一般式(II)で表わされる繰返し単位と単量体としてスチレン等に対応する繰返し単位との合計のモル比は99/1~50/50の範囲が好ましい。

本発明のアルケニルフェノール共重合体は、前記一般式(I)、一般式(II)で表されるアルケニルフェノールの繰返し単位を含む成分(A)と、一般式(III)で表される(メタ)アクリル酸エステルの繰返し単位を含む成分(B)とが、(A)-(B)型にブロック共重合していることを特徴とする。かかる本発明のアルケニルフェノール共重合体として、具体的に以下のものを例示することができる。

ポリ[p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸t-ブチル]、

ポリ[p-tert-ブトキシ- α -メチルスチレン/p-ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸t-ブチル]、

ポリ[p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/(メタ)アクリル酸t-ブチル]、

ポリ[m-tert-ブトキシスチレン/m-ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸t-ブチル]、

ポリ[p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸t-ブチル/アクリル酸t-ブチル]、

ポリ[p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸t-ブチル/(メタ)アクリル酸イソボニル]、

ポリ[p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル/(メタ)アクリル酸t-ブチル]、

ポリ[p-(1-エトキシエトキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸t-ブチル]、

ポリ[p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/(メタ)アクリル酸t-ブトキシカルボニルメチル]、

ポリ〔p-（テトラヒドロピラニルオキシ）スチレン／p-ヒドロキシスチレン／（メタ）アクリル酸t-ブチル〕、

ポリ〔p-t-ブトキシスチレン／p-（テトラヒドロピラニルオキシ）スチレン／p-ヒドロキシスチレン／（メタ）アクリル酸t-ブチル〕、

ポリ〔p-t-ブトキシスチレン／スチレン／p-ヒドロキシスチレン／（メタ）アクリル酸t-ブチル〕

本発明のアルケニルフェノール共重合体の分散度を表す重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）は、1.00～1.50の範囲であり、好ましくは1.00～1.20の範囲である。また、重量平均分子量（ M_w ）は、1,000～100,000、特に1,000～30,000の範囲が好ましい。そして、成分（A）と成分（B）のモル比〔（A）／（B）〕は、95／5～5／95の範囲、特に95／5～70／30の範囲が好ましい。また、成分（A）を構成する一般式（I）で表わされる繰り返し単位と一般式（II）で表わされる繰り返し単位のモル比は、特に制限はされないが、99.5／0.5～50／50の範囲が好ましく、さらに、95／5～60／40の範囲が好ましい。

本発明のアルケニルフェノール共重合体の製造方法において用いられる一般式（IV）で表される化合物における、 R_8 は水素原子又はメチル基を、 R_9 は酸脱離・分解基を、 R_{10} はC1～C5のアルキル基を表し、pは0、1又は2を表し、pが2の場合、 R_{10} は同一又は相異なってもよい。 R_9 は一般式（II）中の R_4 に、 R_{10} は一般式（II）中の R_5 に対応し、具体的な例は前述したとおりである。

一般式（IV）で表される化合物として具体的には、p-t-ブトキシスチレン、p-t-ブトキシ- α -メチルスチレン、m-t-ブトキシスチレン、m-t-ブトキシ- α -メチルスチレン、p-（テトラヒドロピラニルオキシ）スチレン、p-（テトラヒドロピラニルオキシ）- α -メチルスチレン、p-（1-エトキシエトキシ）スチレン、p-（1-エトキシエトキシ）- α -メチルスチレン等を例示することができ、これらは一種単独又は二種以上の混合物として使用できる。

本発明のアルケニルフェノール共重合体の製造方法において用いられるビニル

芳香族化合物としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、1, 3-ブチルスチレン、1, 1-ジフェニルエチレン、スチルベン等を挙げることができ、これらは一種単独又は二種以上の混合物として使用することができる。

本発明のアルケニルフェノール共重合体の製造方法において用いられる一般式 (V) で表される (メタ) アクリル酸エステルにおける、 R_{11} は水素原子又はメチル基を、 R_{12} は酸により脱離・分解し得る *t*-ブチル基を有する基を表す。 R_{12} は一般式 (III) 中の R_7 に対応し、具体的な例は前述したとおりである。一般式 (V) で表される化合物として具体的には、(メタ) アクリル酸 *t*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *t*-ブトキシカルボニルメチル、(メタ) アクリル酸 1-メチル-*t*-ブチトキシカルボニルメチル等を例示することができ、これらは一種単独又は二種以上の混合物として使用することができる。

本発明のアルケニルフェノール系共重合体の製造は、まず、アニオン重合開始剤を重合開始剤として、前記一般式 (IV) で表される化合物単独、あるいは一般式 (IV) で表される化合物とビニル芳香族化合物でアニオン重合を行い、ついで反応系に前記一般式 (V) で表される (メタ) アクリル酸エステルを添加するブロック共重合反応により行われる。この反応は通常、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、有機溶媒中において、 $-100 \sim 50^\circ\text{C}$ の温度で行われ、好ましくは $-100 \sim 0^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $-100 \sim -20^\circ\text{C}$ で行われる。

上記アニオン重合法に用いられるアニオン重合開始剤としては、アルカリ金属、有機アルカリ金属等を例示することができ、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等を例示することができ、有機アルカリ金属としては、上記アルカリ金属のアルキル化物、アリル化物、アリアル化物等を例示することができ、これらアニオン重合開始剤は一種単独又は二種以上組み合わせで使用することもできる。また、上記有機アルカリ金属としては、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、エチルナトリウム、リチウムジフェニル、リチウムナフタレン、リチウムトリフェニル、ナトリウムナフタレン、 α -メチルスチレンナトリウムジアニオン、1, 1-ジフェニルヘキシルリチウム、1, 1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチ

ウム等を具体的に挙げることができる。

上記重合反応に用いられる有機溶媒としては、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロペンタンとの脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類の他、アニソール、ヘキサメチルホスホルアミド等のアニオン重合において通常使用される有機溶媒を挙げることができる。これらは一種単独又は二種以上の混合溶媒として使用することができる。特に、極性溶媒と非極性溶媒の組み合わせが好ましく、更にエーテル類と芳香族もしくは脂肪族の炭化水素の組み合わせが好ましい。

また、(メタ)アクリル酸エステルを添加して共重合を行う際、鉍酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩を添加することにより重合反応を制御することができる。鉍酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩として、特に塩化リチウムが好ましい。

このようにして得られた共重合体からフェノール性水酸基の保護基を酸性試剤を用いて所定量脱離・分解させ、アルケニルフェノール骨格を生成せしめる。この脱離・分解反応に使用される溶媒としては、前記重合反応で例示した溶媒のほか、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等の多価アルコール誘導体類、水などの一種単独又は二種以上の混合溶媒を例示することができる。

用いられる酸性試剤としては特に制限されないが、具体的には、塩酸、硫酸、塩化水素ガス、リン酸、臭化水素酸、*p*-トルエンスルホン酸、1, 1, 1-トリフロロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、一般式 XH_2SO_4 (式中、XはLi、Na、K等のアルカリ金属を表す。) で示される重硫酸塩などの酸性試剤を例示することができる。用いる量は、触媒量で十分であるが、通常各ユニットのモル分率、各ユニットの分子量よりポリマー全体の平均分子量を求め、ポリマーの全重量、平均分子量、及びモル分率より各ユニットのモル数を求め、アルケニルフェノールユニット部のモル数に対して0.1～3当量、好ましくは0.1～1当量の範囲である。

保護基の脱離反応は、通常、室温～150℃の温度で行われる。しかし、フェ

ノール水酸基の脱保護に際して、(メタ)アクリル酸エステル部の加水分解を制御するためには、室温～70℃未満、好ましくは室温～60℃未満、更に好ましくは30℃～50℃の範囲で行われる。但し、(メタ)アクリル酸エステル部にC7以上の脂環族基、又は脂環族基を有するアルキル等の嵩高い置換基を有する場合、60℃以上で反応を行ってもエステル部の加水分解を制御することができる場合がある。

また、脱保護反応において、溶媒の種類と濃度、触媒の種類と添加量、および反応温度と反応時間を適当に組み合わせることにより、(メタ)アクリル酸エステル部の加水分解及びフェノール性水酸基の脱保護を制御することができる。例えば、反応初期、60℃に温度を保って反応を行い、所定量の80～90%を脱離した後、反応温度を下げ、必要に応じて水を添加して酸濃度を調節することで、脱離反応速度を制御することができ、この結果所定量に対して±1%前後の精度で目的物を得ることができる。

保護基を希望所定量だけ脱離させるために、逐次反応を追跡し、所定の量を脱離したところで反応を停止させる。反応を追跡する手段として、IRスペクトル、又はポリマーの溶解度の変化を測定する方法等を例示することができる。

発明を実施するための最良な形態：

以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。但し、本発明の範囲は、下記実施例により何ら制限を受けるものではない。

実施例1

窒素雰囲気下において、テトラヒドロフラン (THF) 1500g を-60℃に保持し、n-ブチルリチウム (NBL) 30mmol を加え攪拌下、p-tert-ブトキシスチレン (PTBST) 0.8mol とスチレン (St) 0.2mol の混合物を1時間かけて滴下し、さらに反応を1時間継続し、ガスクロマトグラフィー (GC) により反応完結を確認した。次いで、tert-ブチルメタクリレート (t-BMA) 0.5mol を30分かけて滴下し、さらに反応を1時間継続してGCにより反応完結を確認し、反応系にメタノールを加えて反応を停止させた。反応液を多量のメタノール中に投入してポリマーを析出させ、ろ過、洗浄後、60℃

で5時間減圧乾燥して白色粉体状のポリマーを得た。用いたモノマー総量に対する重合収率は、99.5%であった。

このポリマーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）分析を行ったところ、 $M_n = 8,600$ 、 $M_w/M_n = 1.17$ の単分散ポリマーであり、 ^{13}C NMRにより求めた共重合比率は、PTBST単位/St単位/t-BMA単位 = $0.8/0.2/0.5$ （モル比）であった。これらのことから、共重合反応は何ら副反応を生ずることなく進行し、設定通りの共重合体を得られたことを確認した。

次に、得られたポリマー10gをTHF/エタノール = $4/1$ （重量比）の混合溶媒に溶解して25%溶液とし、40℃に加熱した後、濃塩酸3gを反応系に加えて脱ブチル化反応を開始した。そして、逐次、反応系から少量採取し、IRスペクトルを測定して反応を追跡し、脱離が所定量に達したことを確認し、速やかに反応系を氷水浴で冷却した後、反応液を多量の水中に投入してポリマーを析出させ、ろ過、洗浄後、60℃で5時間減圧乾燥して白色粉体状のポリマー7.7gを得た。

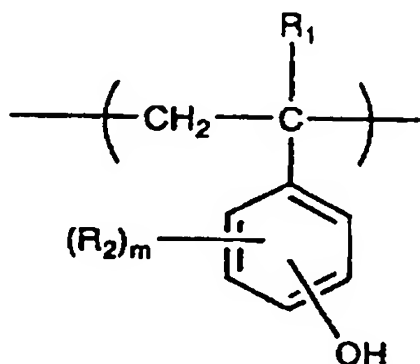
このポリマーのGPC分析を行ったところ、 $M_n = 7900$ 、 $M_w/M_n = 1.16$ の単分散ポリマーであり、 ^{13}C NMRにより求めた共重合比率は、PTBST単位/ビニルフェノール（PHS）単位/St単位/t-BMA単位 = $0.4/0.4/0.2/0.5$ （モル比）であった。

産業上の利用可能性：

本発明によると、アニオン重合法を用い、水酸基の保護されたアルケニルフェノールと（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体を合成し、選択的にフェノール水酸基を脱離することで構造制御され、しかも、狭分散性であり、部分的にフェノール水酸基が保護された、KrFシキシマレーザー用レジスト材料として従来よりも優れた解像能力を有するESCAP型アルケニルフェノール共重合体を合成することができる。

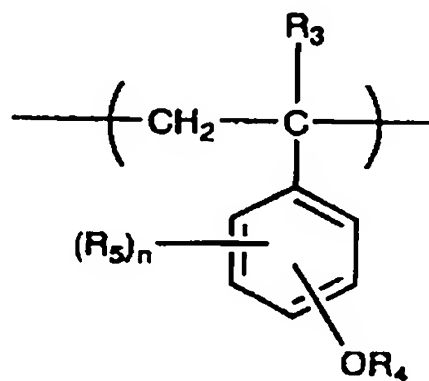
請 求 の 範 囲

1. 一般式 (I)



一般式 (I)

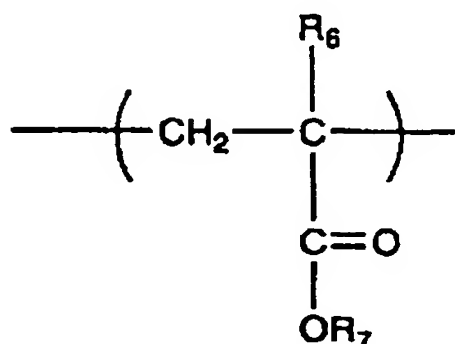
(式中、 R_1 は、水素原子又はメチル基を表し、 R_2 は、C 1 ~ C 5 のアルキル基を表し、 m は 0、1 又は 2 を表し、 m が 2 の場合、 R_2 は同一又は相異なっているてもよい。) で表される繰り返し単位及び一般式 (II)



一般式 (II)

(式中、 R_3 は、水素原子又はメチル基を表し、 R_4 は、酸脱離・分解基を表し、 R_5 は C 1 ~ C 5 のアルキル基を表し、 n は 0、1 又は 2 を表し、 n が 2 の場合、 R_5 は同一又は相異なっているてもよい。) で表される繰り返し単位を含む成分 (A)

と、一般式 (III)

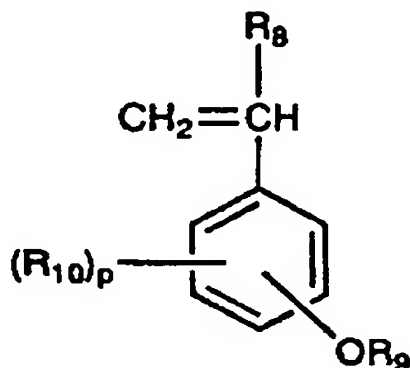


一般式 (III)

(式中、 R_6 は水素原子又はメチル基を表し、 R_7 は、 t -ブチル基を有する酸脱離・分解基を表す。) で表される繰り返し単位を含む成分 (B) とが、(A) - (B) 型にブロック結合している共重合体において、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比 (Mw/Mn) が、1.00~1.50の範囲であり、かつカルボン酸残基を有しないことを特徴とするアルケニルフェノール系共重合体。

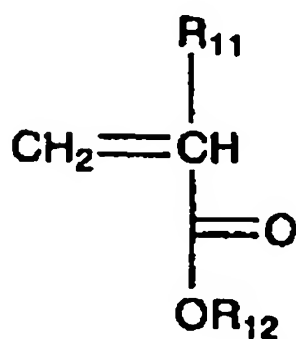
2. 重量平均分子量が、1,000~100,000であることを特徴とする請求項1に記載のアルケニルフェノール共重合体。

3. アニオン重合開始剤を重合開始剤とするアニオン重合法により、フェノール残基の水酸基が保護された下記一般式 (IV)



一般式 (IV)

(式中、 R_8 は、水素原子又はメチル基を表し、 R_9 は、酸脱離・分解基を表し、 R_{10} はC 1～C 5のアルキル基を表し、 p は0、1又は2を表し、 p が2の場合、 R_{10} は同一又は相異なっているいてもよい。) で表される化合物を重合させた後、あるいは、一般式 (IV) で表される化合物とビニル芳香族化合物を共重合させた後、下記一般式 (V)



一般式 (V)

(式中、 R_{11} は水素原子又はメチル基を表し、 R_{12} は、 t -ブチル基を有する酸脱離・分解基を表す。) で表される(メタ)アクリル酸エステルとを共重合させて得られるブロック共重合体から、フェノール性水酸基の保護基を酸性試剤を用い、所定の量だけ脱離・分解させることを特徴とする請求項1又は2記載のアルケニルフェノール系共重合体の製造方法。

4. フェノール性水酸基の保護基を酸性試剤を用い、所定の量だけ脱離・分解させる工程を、60℃未満で行うことを特徴とする請求項3記載のアルケニルフェノール系共重合体の製造方法。

